

Összefoglalás

A több lépcsős mechanizmus szerint ionizálódó fémek anódos oldódásának gyűrűs, forgó, körlap alakú elektród segítségével való vizsgálatakor a következő folyamatok játszódhatnak le.

Az oldódó körlapelektrodon az $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, az oldat belsejében $B + D \rightarrow C + E$, a gyűrűelektrodon a $B \rightarrow C$ vagy a $B \rightleftharpoons A$. Ezen reakciósémának megfelelő határfeltételek figyelembevételével megoldottuk a konvekciós diffúzió egyenletét. A B köztitermékek a körlapelektrod felületénél levő koncentrációjára, valamint a gyűrűelektrodon mérhető határáramára kapott összefüggések felvilágosítást adnak arra, hogyan változnak ezen mennyiségek az egyes paraméterekkel (pl. az oldat hidrogénion-koncentrációja, az elektród fordulatszám, a körlapelektrodon levő anódos áramsűrűség).

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.
Érkezett: 1968. III. 25.

Изучение анодного растворения металлов с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом. Л. Киш и Й. Фаркаш

При изучении анодного растворения металлов с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом, в случае ступенчатой ионизации, могут происходить следующие процессы:

На растворяющемся дисковом электроде: $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, в глубине раствора: $B + D \rightarrow C + E$, на кольцевом электроде: $B \rightarrow C$, или $B \rightleftharpoons A$. Учитывая граничные условия, соответствующие этому механизму, решили уравнение конвективной диффузии. Уравнение полученное для промежуточного продукта В, у дискового электрода, и уравнение выведенное для предельного тока кольца, показывают, как изменяются эти величины от параметров процесса (например: концентрации водородных ионов в растворе, числа оборотов электрода, плотности тока на дисковом электроде).

A vas(III)-dietyl-ditiokarbamát Mössbauer-vizsgálatáról és mágneses viselkedéséről

VÉRTES ATTILA, BURGER KÁLMÁN*, TARNÓCZI TIVADAR**, PAPPNÉ MOLNÁR ETELKA* és EGYED C. LÁSZLÓ**

Cambi és munkatársai^{1,2} több vas(III)-ditiokarbamát-komplex mágneses tulajdonságainak vizsgálata során kimutatták, hogy a ligandumon elhelyezett szubsztituensek a komplex mágneses momentumát jelentősen megváltoztatják. A komplexek mágneses momentuma hűtés hatására is csökkent. White és munkatársai^{3,4} Cambi adatait újabban megerősítették, és a jelenséget azzal magyarázták, hogy a komplexekben a vas(III) központi atom kis és nagy spinszámú elektronszerkezetű formája termikus egyensúlyban van. Wickman és Trozzolo⁵ Mössbauer-vizsgálatai nem igazolták fenti értelmezést, míg Frank és Abeledo⁶ adatai alátámasztani látszanak azt. Utóbbi szerzők nem közlik ugyan a Mössbauer-spektrum változását a hőmérséklet függésében, megállapítják azonban, hogy a szubsztituenscsere hatására a mágneses momentum változásával változik a Mössbauer-

színkép is. Kétféle elektronszerkezetű vas együttes jelenlétét mutató színképet azonban közepes mágneses momentumú komplex esetében sem találtak. Így vizsgálataik nem tekinthetők e probléma olyan egyértelmű megoldásának, mint pl. a vas(II)-fenantrolin-rodanid vegyes komplex nagy spinszámú \leftrightarrow kis spinszámú átalakulásának Mössbauer-vizsgálata⁷.

Az irodalmi adatok kiegészítése céljából felvettük a vas(III)-dietyl-ditiokarbamát Mössbauer-színképét folyékony nitrogén hőmérsékletén és megmértük a komplex mágneses momentumának hőmérsékletfüggését -193 C° – 40 C° hőmérséklet-tartományban. Összehasonlítás céljából megvizsgáltuk a fenti komplexszel analóg koordinációs szférával rendelkező Fe(III)-di(izo-propil)-ditiiofoszfát mágneses viselkedését is.

A mágneses szuszceptibilitás reciprokának hőmérsékletfüggését bemutató 1. ábrából, illetve az abból számolható mágnesesmomentum-értékekből látható, hogy míg a dietyl-ditiokarbamát-komplex mágneses momentuma hőmérsékletfüggő (116 K° -nál $2,54\text{ B. M.}$, míg 311 K° -nál $4,42\text{ B. M.}$), a di(izo-propil)-ditiiofoszfát-komplex szigorúan követi a Curie-törvényt (2. ábra), mágneses momentuma $5,97\text{ B. M.}$, ami megfelel a nagy spinszámú vas(III)-atom „spin only” értékének ($5,92\text{ B. M.}$).

A dietyl-ditiokarbamát-komplex Mössbauer-paramétereinek adatai (3. ábra) a folyékony levegő

⁷ I. Dézsi, B. Molnár, T. Tarnóczy and K. Tompa: J. Inorg. Nucl. Chem., 28. 1001. 1966.

* Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

** Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete.

¹ L. Cambi und L. Szege: Chem. Ber., 64. 2591. 1931.; 66. 256. 1933.

² L. Cambi und L. Malatesk: Chem. Ber., 70. 2067. 1937.

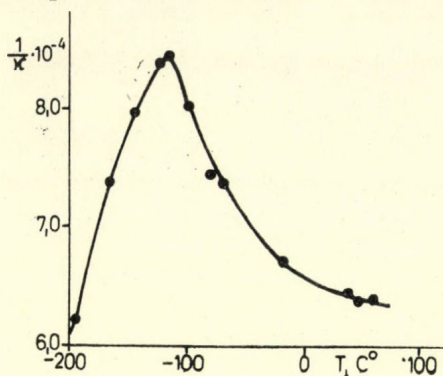
³ A. H. White, E. Kokot, R. Roper, H. Waterman and R. L. Martin: Austral. J. Chem., 17. 294. 1964.

⁴ A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross and A. H. White: Proc. Roy. Soc. (London), A280. 235. 1964.

⁵ H. H. Wickeman and A. M. Trozzolo: Phys. Rev. Letters, 15. 156. 1965.

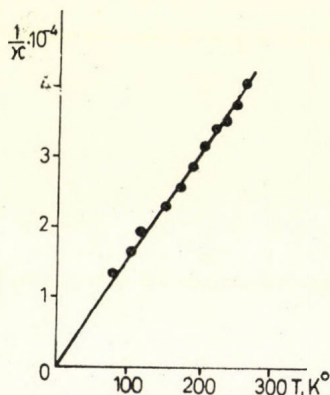
⁶ E. Frank and C. R. Abeledo: Inorg. Chem., 5. 1453. 1966.

hőmérsékletén: izomer eltolódás 0,53 mm/s, kvadrupólusfelhasadás 0,53 mm/s. Ez utóbbi adatot Frank és Abeledo szobahőmérsékleten mért kvadrupólusfelhasadás-értékével (0,25 mm/s) összevetve látható, hogy a hűtés hatására a kvadrupólusfelhasadás jelentősen megnő. Az izomer eltolódás értékének vas-di(izo-propil)-ditiiofoszfát adatával⁸ (0,62 mm/s) való összevetése azt mutatja, hogy előbbi komplex a kovalensebb.



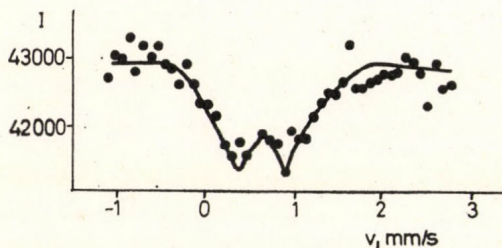
1. ábra

A vas(III)-dietyl-ditiokarbamát reciprok szuszceptibilitásának függése a hőmérséklettől



2. ábra

A vas(III)-di(izo-propil)-ditiiofoszfát reciprok szuszceptibilitásának függése a hőmérséklettől



3. ábra

A vas(III)-dietyl-ditiokarbamát Mössbauer-spektruma a folyékony levegő hőmérsékletén

Vizsgálataink szerint tehát a vas(III)-di(izo-propil)-ditiiofoszfát-komplex az adott hőmérséklet-intervallumban végig nagy spinszámú elektron-szerkezetű. A vas(III)-dietyl-ditiokarbamát anomális mágneses viselkedését nagy valószínűséggel nagy spinszámú és kis spinszámú elektronszerkezetek egyensúlya okozza. A hűtés az egyensúlyt a kis spinszámú elektronszerkezet irányába tolja el.

A szobahőmérsékleten domináló közel gömbszimmetrikus $t_{2g}^3 e_g^2$ elektronszerkezetnek a hűtés hatására a nagyobb térgradiensű t_{2g}^5 elektronszerkezetté történő átalakulása okozza a kvadrupólusfelhasadás nagyobb értékét alacsony hőmérsékleten. A kis spinszámú (erős ligandumterű) komplexnek a nagy spinszámú (gyenge terű) komplexnél nagyobb kovalenciája természetes jelenség.

Kísérleti rész

A mágneses szuszceptibilitást Faraday-módszerrel határoztuk meg. Ez lényegében az anyagmintára inhomogén mágneses térben ható erő mérésén alapszik. Előnye a szintén gyakran használt Gouy-módszerrel szemben, hogy jóval kevesebb anyagmennyiséget igényel, azonkívül olyan anyagok vizsgálatára is alkalmazható, amelyeknek mágneses szuszceptibilitása függ az alkalmazott tértől.

A mérést egy DAM B-60 típusú automatikus vákuummérleg és egy KFKI gyártmányú elektromágnes segítségével végeztük⁹.

A mérleg érzékenysége és pontossága $\pm 0,05$ mg, az alkalmazott mágneses térerősség 10^4 Oe volt. Etalonminta gyanánt spektroszkópiai tisztaságú palládiumot használtunk.

50 mg tömegű anyagminta alkalmazása esetén $5 \cdot 10^{-6}$ e. m. c./g vagy ennél nagyobb szuszceptibilitás relatív mérési hibája $\pm 1,6\%$, a reprodukálhatóság viszont $\pm 0,8\%$ volt.

A Mössbauer-spektrumokat a már korábbi dolgozatunkban ismertetett¹⁰, sokcsatornás analizátorhoz csatlakoztatott Mössbauer-spektrométeren vettük fel. Sugárforrásként rozsdamentes acélba diffundáltatott ^{57}Co izotóp szolgált, melynek $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ abszorbenssel mért vonalszélessége 0,4 mm/s. A mérések abszolút hibája $\pm 0,05$ mm/s.

A szerzők köszönetüket fejezik ki Suba Lászlóné technikusnak a mérésekkel kapcsolatos lelkiismeretes munkájáért.

Összefoglalás

Mágnesszuszeptibilitás- és Mössbauer-mérések alapján megállapítást nyert, hogy a vas(III)-dietyl-ditiokarbamát-komplexben a központi atom kis és nagy spinszámú elektronszerkezetű formája termikus egyensúlyban van.

The Mössbauer study and magnetic behaviour of iron(III) diethyl-dithiocarbamate A. Vértes, K. Burger, T. Tarnóczy, E. Papp-Molnár and C. L. Egyed

The thermal equilibrium of the high-spin and low-spin electron structures of iron(III) diethyl-dithiocarbamate has been demonstrated by magnetic susceptibility and Mössbauer measurements.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.
Érkezett: 1968. III. 25.

⁸ L. Korecz, K. Burger, C. K. Jörgensen: Helv. Chim. Acta. 51. 211. 1968.

⁹ Pál L., Tarnóczy T. és Zsigmond Gy.: előkészületben.

¹⁰ K. Burger, A. Vértes, E. Papp: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 57. 257. 1968.